

第一原理計算によるパイロクロア型酸化物中の格子欠陥の 電子状態解析

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 小笠原研究室 片上 太輔

【緒言】

組成式 $A_2B_2O_6O'$ で表されるパイロクロア型酸化物には発光特性、超伝導性、高イオン伝導性などの興味深い性質を示す物質が多く存在しており、そのため、様々なデバイスへの応用が期待されている。それらの一例として、燃料電池材料と発光材料への応用が挙げられる。プロトン伝導体として報告例のある $La_2Zr_2O_7$ ¹⁾ は、低価数の異種イオンで置換する事により、酸素欠陥を生じ、高温水蒸気雰囲気中で、プロトン伝導性を示す事が知られている。プロトン伝導機構の理解には、ドーパントや酸素欠陥などの欠陥種の挙動を明らかにすることが非常に重要である。さらに、 $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = Lu, Y, Gd, La$) の Ln サイトに Eu^{3+} を置換した $Ln_2Sn_2O_7:Eu^{3+}$ は磁気双極子遷移に起因する $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 間の発光を示すことが知られており、この 7F_1 準位は結晶場の影響により分裂する。結晶場分裂の大きさは中心イオンのイオン半径が増加するにつれて減少するが、 $Ln_2Sn_2O_7:Eu^{3+}$ の 7F_1 準位においては、この傾向とは逆の傾向を示す事が実験的に知られている²⁾。パイロクロア型酸化物が示す特異な物性には、格子欠陥の挙動の解明が重要である。そこで、本研究では、パイロクロア型酸化物中の格子欠陥の電子状態について、第一原理計算を用い、以下の2つのテーマで解析を行った。

1. プロトン伝導体 $La_2Zr_2O_7$ の欠陥形成エネルギー
2. $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = Lu, Y, Gd, La$) 中の Eu^{3+} における 7F_1 準位の結晶場分裂の起源

【計算手法】

$La_2Zr_2O_7$ に関しては、密度汎関数理論に基づく CASTEP code を用いて、完全結晶と点欠陥を含む結晶の全エネルギー及び構造最適化計算を行った。平面波ウルトラソフト擬ポテンシャル法を適用し、交換相関ポテンシャルとしては、GGA-PBEsol を用いた。平面波カットオフエネルギー値を 700 eV とした。算出した結晶の全エネルギーを用いて、欠陥形成エネルギーを算出した。また、 $Ln_2Sn_2O_7$ ($Ln = Lu, Y, Gd, La$) の結晶構造より、 Ln の周りに第一近接酸素を配位させた 9 原子クラスターを構築し、 Ln サイトに Eu^{3+} を置換する事で EuO_8 ¹³⁻ クラスターを構築した。 Ln サイトに Eu^{3+} が置換する事による格子緩和の影響は、Shannon のイオン半径を基にした等方的な緩和と、GULP code を用いた構造最適化の2種類の方法で考慮した。これらのモデルクラスターを基に、相対論 DVME 法により、夫々の Eu^{3+} における 7F_1 準位の結晶場分裂エネルギー $\Delta E(^7F_1)$ を算出し比較した。モデルクラスターの周囲の原子位置に点電荷を配置する事で有効マーデルングポテンシャルを考慮した。

【結果と考察】

図1に $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 中の酸素欠陥の形成エネルギーをフェルミエネルギーの関数として示す。 $E_f = 0 \text{ eV}$ を価電子帯の最大値に合わせ、バンドギャップ中で変化させた。 $\text{Vo}(48f)$ 、 $\text{Vo}(8b)$ の2種類の欠陥について、バンドギャップ中の大部分で $q = +2$ の電荷状態が最も安定である事がわかる。また、 $\text{Vo}(48f)$ について、バンドギャップ中間からCBM(伝導帯の最小値)までの領域で欠陥遷移準位が $(+2/0)$ へ遷移している事がわかる。 $\text{Vo}(8b)$ では、 $(+2/+1)$ と $(+1/0)$ への遷移が見られる。 $\text{Vo}(48f)$ と $\text{Vo}(8b)$ の形成エネルギーを比較すると、バンドギャップ中で $\text{Vo}(48f)$ が安定なエネルギーを取る。この事より、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ では、 $48f$ サイトの酸素が欠陥として生成しやすいと考えられる。

図2に相対論DVME法により算出した $\Delta E(^7F_1)$ の計算値を示す。Shannonのイオン半径に基づいて格子緩和の効果を検討した。格子緩和の効果を検討しない場合には、母体の $\text{Ln}-\text{O}$ 結合距離を反映して実験値の傾向とは逆の傾向を示している事がわかる。一方、格子緩和を考慮した場合には、実験値の傾向を再現している事がわかる。このことから、 $\Delta E(^7F_1)$ の傾向には、格子緩和の影響が大きく起因していると考えられる。母体酸化物において $\text{Ln}-\text{O}_{48f}$ 及び $\text{Ln}-\text{O}_{8b}$ 間結合距離は、 Ln^{3+} イオンのイオン半径が大きくなるにつれ、長くなる。しかし、Shannonのイオン半径を用い、格子緩和を考慮すると、 $\text{Eu}-\text{O}_{48f}$ 間結合距離は、母体酸化物に依存せず、ほぼ一定の値を取る。一方、 $\text{Eu}-\text{O}_{8b}$ 間結合距離は、被置換イオンのイオン半径が大きくなるにつれ、短くなるという結果を得た。このことから、 $\text{Eu}-\text{O}_{8b}$ 間の相互作用は $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 < \text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 < \text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7 < \text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ の順に大きくなると考えられる。つまり、 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ の 7F_1 準位の結晶場分裂における直接的な原因は、 O_{48f} の影響によるものではなく、 O_{8b} と Eu^{3+} との相互作用によるものであると考えられる。

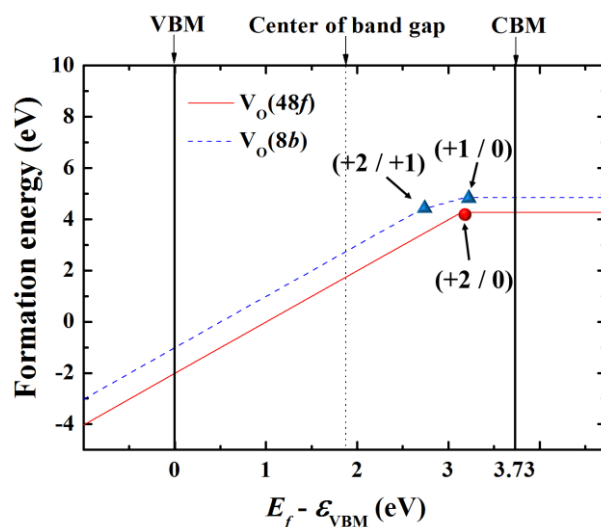


図1 酸素欠陥の欠陥形成エネルギー

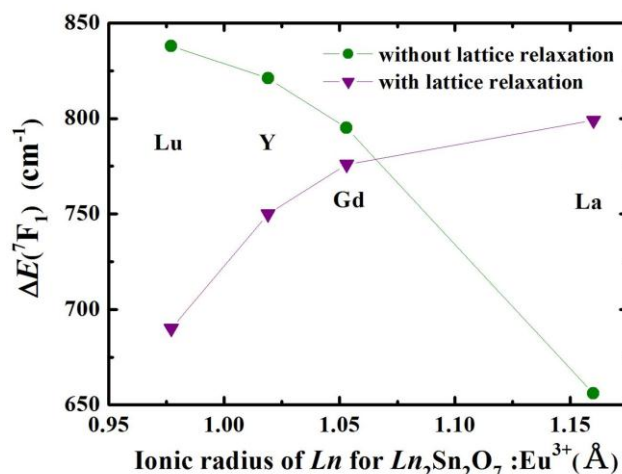


図2 シュタルク分裂エネルギー $\Delta E(^7F_1)$

- 1) T. Omata *et al.*, Solid State Ionics **104**, 249 (1997).
- 2) A. M. Srivastava, Optical Materials **31**, 881 (2009).